

Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков,
М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков,
Е.В. БОГОЯВЛЕНСКАЯ, канд. техн. наук, научн. сотр., НТУ «ХПИ»,
 Харьков, **М.В. БАНИНА**, аспирант, НТУ «ХПИ», Харьков,
Н.Н. ПРОСКУРИН, магистр, НТУ «ХПИ», Харьков

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

В статті запропоновано електроліти для одержання покриттів на сплавах алюмінію та титану методом мікроплазмового оксидування. Встановлено, що за присутності пірофосфат-іонів утворюються розчинні комплекси міді, що сприяє гомогенізації поверхні і формуванню покриттів значної товщини.

В статье предложены электролиты для получения покрытий на сплавах алюминия и титана методом микроплазменного оксидирования. Установлено, что в присутствии пирофосфат-ионов образуются растворимые комплексы меди, что способствует гомогенизации поверхности и формированию покрытий значительной толщины.

This article contains electrolytes for coatings producing on aluminum and titanium alloys by the method of microplasma oxidizing. It was found that soluble complexes of copper generate in the presence of diphosphate-ions, which leads to surface homogenization and thick continuous coatings forming.

Покрyтия на сплавах алюминия формировали в щелочных электролитах с различной концентрацией допанта (табл. 1) в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока 10 – 50 А/дм². Вспомогательным электродом служил углеродный контакт, площадь которого на 3 порядка величины меньше по сравнению с площадью рабочего электрода для минимизации влияния продуктов катодной реакции и предотвращения перегрева электролита [1, 2].

Таблица 1

Состав электролитов на основе 0,035 моль/дм³ КОН

Концентрация допанта, моль/дм ³	Электролит			
	1	2	3	4
KMnO ₄	0	0,05	0,1	0,5

В свежеприготовленном щелочном электролите № 1 при плотностях тока меньше 30 А/дм^2 процесс формовки протекает без искрения, в течение 30 минут напряжение не превышает 50 В, а покрытие не образуется (рис. 1, зависимость 1).

При повышении плотности тока до 30 А/дм^2 и выше характер формовочной зависимости идентичен общеизвестной – с тремя характерными областями процесса МДО:

1 – формирование фазового оксида до напряжения искрения $U_{\text{и}}$ ($U < 350 \text{ В}$);

2 – искрение ($U = 350 - 400 \text{ В}$);

3 – микродуги ($U > 400 \text{ В}$).

Следовательно, для перехода в режим микроплазменных или микродуговых разрядов необходима начальная плотность тока, превышающая 30 А/дм^2 , однако, после проработки электролита в течение 10 – 15 часов оксидирование можно вести и при начальной рабочей плотности тока 10 А/дм^2 .

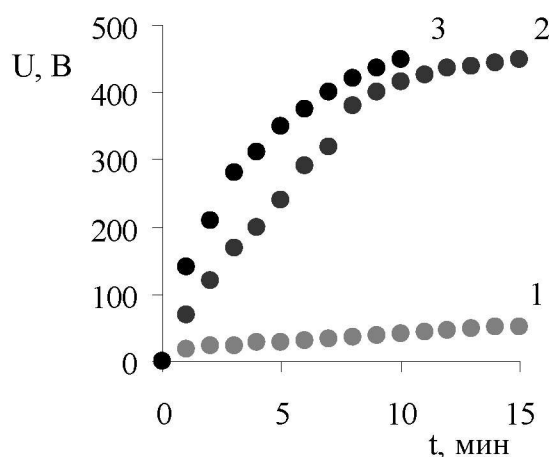


Рис. 1. Хронограммы напряжения формовки алюминия в водном растворе $0,035 \text{ моль/дм}^3 \text{ КОН}$ при плотности тока, А/дм^2 : 10 (1); 30 (2), 40 (3)

Объяснить подобное явление можно, исходя из следующих соображений: при анодном окислении сплавов алюминия образуются ионы Al^{3+} , которые в щелочном растворе ($\text{pH} = 10 - 12$) переходят в алюминатные комплексы, главным образом, состава $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Последние в электрическом поле переносятся в канал разряда и принимают участие в формировании покрытия. Именно для накопления этих комплексов в достаточном количестве и необходимо проработать электролит, который после этой операции представ-

ляет собой типичный коллоидный раствор, дающий конус Тиндаля.

Увеличение плотности тока приводит к усиленному растворению алюминия и накоплению коллоидных частиц в прианодном пространстве.

Следовательно, продукты растворения алюминия принимают непосредственное участие в образовании оксидных покрытий, особенно в зоне разрядного канала, где может происходить локальное повышение температуры до 10000 К, а наличие в щелочном электролите коллоидных частиц является важным условием формирования оксидных покрытий в слабощелочных средах при высоких напряжениях.

В свежеприготовленном водном растворе гидроксида калия и низких плотностях тока оксидирование в искровом режиме не происходит, а на поверхности электрода образуется пористое, неравномерное покрытие.

Добавление к щелочному электролиту манганата(VII) калия не изменяет характер формовочных зависимостей, но влияет на количественные характеристики процесса: напряжение искрения U_i и конечное напряжение формовки U_k .

Сравнительный анализ формовочных зависимостей (рис. 2) свидетельствует, что барьерный слой на чистом алюминии формируется за 3 – 5 мин., тогда как выход на режим микродугового оксидирования сплавов (АМц и Д16) происходит в течение более значительных промежутков времени: 5 – 10 мин.

При этом формовочные зависимости сплавов А99 и АМц ближе по характеру, а для Д16 она является более пологой.

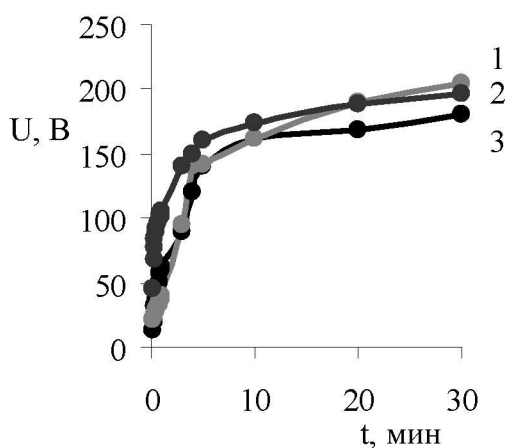


Рис. 2. Формовочные зависимости МДО алюминия (1), сплавов АМц (2) и Д16 (3) в 1 моль/дм³ растворе $K_4P_2O_7$ при $j = 5$ А/дм²

Такое явление объясняется наличием в составе сплава Д16 интерметаллических соединений разной природы, в присутствии которых часть анодного тока расходуется на процессы растворения легирующих компонентов, что и приводит, в итоге, к формированию гомогенных по составу поверхностных оксидов.

Результаты анализа состава и морфологии поверхности сплава Д16 в первые 10 минут микродугового оксидирования свидетельствуют о постепенном удалении меди с поверхности, сопровождаемое образованием "островков" оксида алюминия, которые простепенно разрастаются вплоть до формирования толстослойного покрытия микропористо-глобулярной структуры после 30 мин. обработки.

Конечное напряжение микродугового оксидирования сплавов алюминия зависит от концентрации пирофосфата калия и возрастает с разведением раствора вследствие повышения его омического сопротивления (рис. 3).

С другой стороны, рост напряжения обеспечивает проведение процесса именно в микродуговом режиме, который обеспечивает формирование покрытий большой толщины [3].

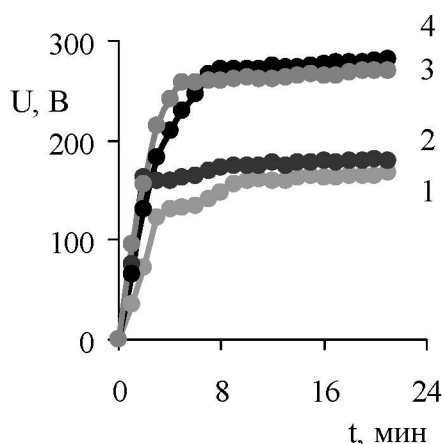


Рис. 3. Влияние концентрации пирофосфата калия на напряжение формовки сплава Д16:
 $c(K_4P_2O_7)$, моль/дм³:
 1,0 (1); 0,5 (2); 0,1 (3); 0,01 (4)

По результатам исследования установлено, что напряжение искрения U_i в растворе пирофосфата составляет для А99 около 100 – 105 В, сплава АМц – 90 – 95 В, Д16 – 80 – 85 В, а микродуговой режим устанавливается при напряжениях 150 – 200 В.

Напряжение формовки, как и толщина оксидного слоя, повышаются с плотностью тока, причем при $j > 6 \text{ А/дм}^2$ и $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 0,5 - 1,0 \text{ моль/дм}^3$ U стабилизируется в интервале, который отвечает микродуговому режиму.

Таким образом, гомогенизация поверхности медь- и марганецсодержащих сплавов алюминия, в частности Д16, и формирование стекловидных оксидных покрытий толщиной до 200 мкм осуществляется в течение 20 – 30 мин в растворе 0,5 – 1,0 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при плотностях тока 515 А/дм² и напряжении 180 – 220 В [4].

Установлено, что для получения прочно адгезированных покрытий значительной толщины микродуговое оксидирование низколегированных сплавов А99 и АМц целесообразно проводить в слабощелочных растворах. Для систем алюминий-медь (Д16 или В95) в состав электролита необходимо вводить лиганд – пиррофосфат-ион.

Электрические и временные параметры процесса формирования оксидных покрытий на сплавах титана в микродуговом режиме отличаются от параметров оксидирования сплавов алюминия, однако находятся в полном соответствии с общими представлениями.

Несмотря на существенное различие химических и, в особенности, электрофизических свойств сплавов титана и алюминия, оказалось возможным разработать составы электролитов и режимы электролиза [5].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности распространения предложенной методологии формирования металлоксидных систем на другие металлы и сплавы.

Список литературы: 1. *Ведь М.В.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей / *М.В. Ведь, М.Д. Сахненко.* – Харків: НТУ «ХП», 2010. – 272 с. 2. *Гордиенко П.С.* Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / *П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков.* – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 185 с. 3. *Ведь М.В.* Закономерности формирования МДО систем для экотехнологий / [*М.В. Ведь, Т.П. Ярошок, Е.В. Богоявленская, Н.Д. Сахненко*] // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХП”, 2006. – № 1. – С. 109 – 114. 4. Деклараційний патент на корисну модель 9332 Україна, МПК 7С25D11/02, 11/06. Спосіб отримання оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах / *М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, О.В. Богоявленська та інші*; заявник і власник патенту НТУ „ХП”. – U200502609, заявл. 22.03.2005; опубл. 15.09.2005; Бюл. № 9. 5. Патент на корисну модель 30072 Україна, МПК С25D 11/04. Електроліт для анодування сплавів титану / *М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок, О.В. Богоявленська*; заявник і власник патенту НТУ „ХП”. – U200711446, заявл. 15.10.2007; опубл. 11.02.2008; Бюл. № 3.

Поступила в редакцію 15.06.10